

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-64110

(43) 公開日 平成8年(1996)3月8日

| (51) Int. Cl. ⁶ | 識別記号 | 庁内整理番号 | F I | 技術表示箇所 |
|----------------------------|------|--------|-----|--------|
| H 0 1 J | 1/15 | Z | | |
| | 9/04 | E | | |

審査請求 未請求 請求項の数5 O L (全8頁)

(21) 出願番号 特願平6-200958

(22) 出願日 平成6年(1994)8月25日

特許法第30条第1項適用申請有り 1994年3月17日~3月19日、社団法人表面技術協会主催の「第89回講演大会」において文書をもって発表

(71) 出願人 000231464

日本真空技術株式会社

神奈川県茅ヶ崎市萩園2500番地

(72) 発明者 稲川 幸之助

茨城県つくば市東光台5-9-7 日本真

空技術株式会社筑波超材料研究所内

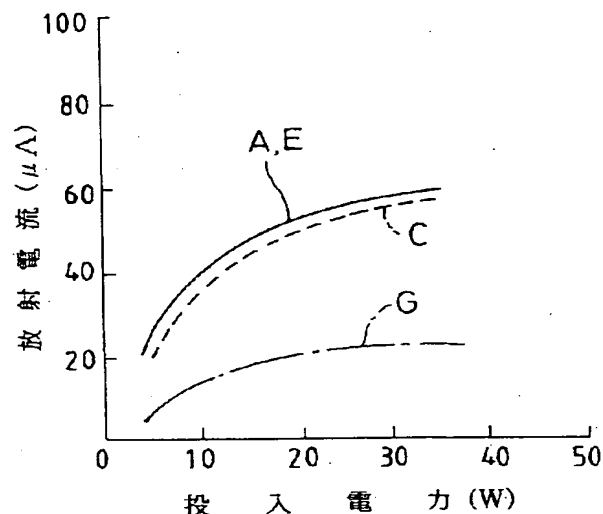
(74) 代理人 弁理士 北村 欣一 (外2名)

(54) 【発明の名称】 炭化物膜被覆電子放射材料およびその製造方法

(57) 【要約】

【目的】 小さな仕事関数により電子放射効率が向上して低温での動作が可能となつて、少ない電力で効率よく、かつ寿命が著しく向上した炭化物膜被覆電子放射材料。

【構成】 タングステンフィラメントの外周面に組成比 $1 < C/Ta < 1.2$ から成る炭化タンタル膜を被覆した炭化物膜被覆電子放射材料。



【特許請求の範囲】

【請求項 1】 タングステン製電子放射材料の表面に炭化物膜を被覆した炭化物膜被覆電子放射材料において、該炭化物膜は組成比 $1 < C/Ta < 1.2$ から成る炭化タンタル膜であることを特徴とする炭化物膜被覆電子放射材料。

【請求項 2】 前記炭化タンタル膜の膜厚は $1 \sim 50 \mu m$ であることを特徴とする請求項第 1 項に記載の炭化物膜被覆電子放射材料。

【請求項 3】 前記タングステン製電子放射材料はタングステンフィラメントであることを特徴とする請求項第 1 項または第 2 項に記載の炭化物膜被覆電子放射材料。

【請求項 4】 真空中で金属 Ta を蒸発させ、同時に C_2H_2 ガスを導入して、両者を反応性イオンプレーティング法により蒸着中圧力／成膜速度を $6.0 \times 10^{-2} Pa \cdot min / \mu m$ 以上で反応させてタングステン製電子放射材料の表面に組成比 $1 < C/Ta < 1.2$ から成る炭化タンタル膜を被覆することを特徴とする炭化物膜被覆電子放射材料の製造方法。

【請求項 5】 前記タングステン製電子放射材料はタングステンフィラメントであることを特徴とする請求項第 4 項に記載の炭化物膜被覆電子放射材料の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、炭化物膜被覆電子放射材料およびその製造方法に関し、更に詳しくは、電子放射材料ブラウン管、電子顕微鏡、オージェ電子分光等の分析装置、超 LSI の電子ビーム露光装置、金属溶解或いは蒸着等に用いられる電子銃としての電子発生源等に用いる炭化物膜被覆電子放射材料およびその製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】 従来より電子放射材料としてタングステン (W) が知られており、このタングstenは融点が高いため、高温においても変形が少なく、また、蒸気圧が低いので熱電子放射材料として古くから用いられていた。タングstenは強電界電子放射材料としても用いられている。

【0003】 トリウム-タングsten線の表面 (外周面) に炭化層を被覆、形成したフィラメントが特開昭 52-147055 号公報に開示されている。

【0004】 また、本出願人は先に特開昭 61-250927 号公報で、金属細線の表面に良電子放射物質 (例えば TiC) を被覆したものを電子放射体として用いることを提案した。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】 前記従来より熱電子放射材料として用いられているタングstenは $10^{-6} Pa$ 以上の真空中では二酸化炭素等の残留ガスが吸着して仕事関数が大きくなり、そのため放射電流が急速に減少す

る。また、タングstenでは吸着した残留ガス分子の表面移動やイオン衝撃があるため、放射電流が不安定である。

【0006】 また、熱電子放射材料として高輝度の電子電流を得るためには極めて高い温度に加熱する必要がある、それによる著しい蒸発のため寿命が短い、という問題がある。

【0007】 また、特開昭 52-147055 号公報に開示されている表面に炭化層を被覆、形成したフィラメントは外部からの機械的振動、衝撃に対しても炭化層が破損しないようにフィラメント構造の固着保持に工夫を加えたものである。

【0008】 また、特開昭 61-250927 号公報で提案の、金属細線の表面に良電子放射物質 (例えば TiC) を被覆したものは比較的低温でも十分な電子放射を保証でき、それにより消耗や損耗率を低減でき、しかも熱応力や引張応力を補償出来るという効果がある。

【0009】 そこで、電子放射材料の小型化、多様化、高効率化等に伴って耐熱性に優れ、高い放射電流、長寿命の電子放射材料の出現が求められていた。

【0010】 本発明は耐熱性に優れ、悪い真空状態でも安定に放射電流が得られ、かつ長寿命の炭化物膜被覆電子放射材料と、その製造方法を提供することを目的とする。

【0011】

【課題を解決するための手段】 本発明者は前記目的を達成すべく鋭意研究した結果、従来電子放射材料として多用されているタングsten (W) を始め、タンタル (Ta) やモリブデン (Mo) の表面にチタン (Ti)、タンタル (Ta) 等の遷移金属の炭化物膜を被覆すると仕事関数が小さくなり、また、二酸化炭素等の残留ガスに対しても吸着が少なく、かつそれとの反応性に対して安定であるため比較的高い圧力の真空中でも使用可能となる。

【0012】 また、表面に炭化物膜を被覆した電子放射材料は次のような長所をもつ。遷移金属炭化物はタングsten、タンタル、モリブデンに比べて仕事関数が小さい ($W: 4.54 eV$, $Ta: 4.01 eV$, $Mo: 4.03 eV$, $TiC: 3.25 eV$, $ZrC: 3.0 eV$, $NbC: 3.50 eV$, $TaC: 3.40 eV$, $HfC: 3.40 eV$)。そのため動作温度が低くてよいから放射効率がよい。更に、前記遷移金属炭化物は前記金属よりも融点が高い ($W: 3380^\circ C$, $Ta: 2998^\circ C$, $Mo: 2617^\circ C$, $TiC: 3450^\circ C$, $ZrC: 3830^\circ C$, $NbC: 4170^\circ C$, $TaC: 4160^\circ C$, $HfC: 4180^\circ C$)。また、蒸発速度も前記金属とほぼ同じかそれ以下である。

【0013】 このように高温特性に優れている上に、かつ低温動作が可能となるため、寿命時間が著しく延びるということを知見した。

【0014】 本発明は前記知見に基づいてなされたものであり、炭化物膜被覆電子放射材料は、タングsten製電子放射材料の表面に炭化物膜を被覆した炭化物膜被覆電子放射材料において、該炭化物膜は組成比 $1 < C/T$

$a < 1.2$ から成る炭化タンタル膜であることを特徴とする。

【0015】また、前記炭化物膜の膜厚を $1 \sim 50 \mu\text{m}$ としてもよい。また、タングステン製電子放射材料をタングステンフィラメントとしてもよい。

【0016】本発明の炭化物膜被覆電子放射材料の製造方法は、真空中で金属Taを蒸発させ、同時に C_2H_2 ガスを導入して、両者を反応性イオンプレーティング法により蒸着中圧力/成膜速度を $6.0 \times 10^{-2} \text{Pa} \cdot \text{min} / \mu\text{m}$ 以上で反応させてタングステン製電子放射材料の表面に組成比 $1 < \text{C} / \text{Ta} < 1.2$ から成る炭化タンタル膜を被覆することを特徴とする。

【0017】また、タングステン製電子放射材料をタングステンフィラメントとしてもよい。

【0018】

【作用】真空中でTaを蒸発させると共に、 C_2H_2 ガスを導入し、反応性イオンプレーティング法で反応させるとタングステン製電子放射材料の表面にTaCから成る炭化物膜が被覆される。

【0019】その際、蒸着中圧力/成膜速度を $6.0 \times 10^{-2} \text{Pa} \cdot \text{min} / \mu\text{m}$ 以上で反応性イオンプレーティング法によりTaと C_2H_2 を反応させると、組成比 $1 < \text{C} / \text{Ta} < 1.2$ の炭化タンタル膜がタングステン製電子放射材料の表面に被覆される。

【0020】この組成比 $1 < \text{C} / \text{Ta} < 1.2$ の炭化タンタル膜は低温動作が可能となるため寿命時間が著しく延びる。

【0021】

【実施例】本発明において、タングステン製電子放射材料の表面に被覆された炭化タンタル(TaC)膜の組成比 C / Ta の範囲を $1 < \text{C} / \text{Ta} < 1.2$ としたのは、組成比 C / Ta が1以下の場合には作動高温で劣化が生じる不安定な膜となり、組成比 C / Ta が 1.2 以上の場合には未結合の自由炭素により真空系の汚染の原因となるからである。

【0022】また、タングステン製電子放射材料の表面に被覆された炭化タンタル膜の膜厚範囲を $1 \sim 50 \mu\text{m}$ としたのは、膜厚が $1 \mu\text{m}$ に満たない場合は複雑形状の基材では被覆されない部分が生じる可能性があり、膜厚が $50 \mu\text{m}$ を超えた場合は被膜に亀裂が生じやすく、かつ剥離しやすくなるからである。

【0023】本発明の製造方法において、真空中で金属

Taを蒸発させ、同時に C_2H_2 ガスを導入して、反応性イオンプレーティング法で反応させてタングステン製電子放射材料の表面に組成比 $1 < \text{C} / \text{Ta} < 1.2$ から成る炭化タンタル膜を被覆する際、蒸着中圧力/成膜速度を $6.0 \times 10^{-2} \text{Pa} \cdot \text{min} / \mu\text{m}$ 以上としたのは、蒸着中圧力/成膜速度が $6.0 \times 10^{-2} \text{Pa} \cdot \text{min} / \mu\text{m}$ に満たない場合は单相のTaC膜は得られず、 Ta_2C を含む2相(TaC+ Ta_2C)の膜となるからである。尚、蒸着中圧力/成膜速度の上限値は組成比はこの値に比例しないことを考慮すれば $2 \times 10^{-1} \text{Pa} \cdot \text{min} / \mu\text{m}$ 程度とすればよい。

【0024】また、本発明において蒸着中圧力とは C_2H_2 圧力と反応によって生じた H_2 圧力の和の全圧を示す。

【0025】先ず、本発明の基本的な考え方について述べる。

【0026】1. 緒言

遷移金属(Ti、Zr、Hf、Ta、Nb等)炭化物は高熔点、高硬度並びに化学的安定性から、高温構造材料や耐摩耗材料としての利用のみならず、電子放射材料としての利用も期待されている。熱陰極材料の評価の目安としての良さの指数「Figure of Merit (ϕ / T_e 、ただし ϕ は仕事関数、 T_e は蒸気圧 10^{-5}Torr となる温度)」はWは 1.6×10^{-3} 、ZrCは 1.5×10^{-3} 、TiCは 1.4×10^{-3} 、TaCは 1.2×10^{-3} であり、この値が小さい程良好であるといえる。

【0027】本発明では、炭化物膜の電子材料分野での応用として、良さの指数の値が最も小さいTaC膜を取り上げて、その生成条件を明らかにし、更にWフィラメントにコートして熱電子放射特性について検討した。

【0028】2. 実験方法

TaC膜の生成には活性化反応性蒸着を用いた。バルクのTaを電子ビームにより熔融して蒸発させ、反応ガスとして C_2H_2 或いは C_2H_4 ガスを導入した。基板にはSU S304を使用した。生成膜の評価としては結晶構造、格子定数、X線回折線の半値幅、結晶粒径、化学組成、硬さ、色調を調べた。

【0029】3. 実験結果および考察

3-1 C_2H_2 ガスの場合

実験条件を表1に、また、生成膜の特性を表2に示す。

【0030】

【表1】

TaC膜の生成条件 (C₂H₂の場合)

| 試料 番号 | 基板 温度 (℃) | 電子ビーム 出力 (kW) | 蒸着中 圧力 (Torr) | 成膜 時間 (分) | 膜厚 (μm) | 成膜 速度 (μm/min) |
|----------|-----------------|---------------------|---------------------|-----------------|------------|----------------------|
| 8-K-105 | 500 | 4 | 4×10^{-4} | 10 | 9.5 | 0.95 |
| 8-K-106 | 500 | 4 | 4×10^{-4} | 10 | 9.2 | 0.92 |
| 8-J-109 | 500 | 4 | 2×10^{-4} | 16.5 | 6.8 | 0.41 |
| 8-K-109 | 500 | 4 | 4×10^{-4} | 5 | 4.0 | 0.80 |
| 8-J-110 | 500 | 3 | 2×10^{-4} | 20 | 3.4 | 0.17 |
| 8-J-108 | 500 | 4 | 4×10^{-4} | 20 | 6.4 | 0.32 |

【0031】

【表2】

TaC膜の特性 (C₂H₂の場合)

| 試料 番号 | 蒸着中圧力/ 成膜速度 (Torr·min/μm) | 相 | 格子 定数 (Å) | 半値 幅 ^{※1} (deg.) | 粒 径 (Å) | 硬さ(25gf) (kgf/mm ²) | 色 調 | 入射頻度比 |
|----------|---------------------------------|---|-----------------|---------------------------------|------------|------------------------------------|------|-------|
| 8-K-105 | 4.2×10^{-4} | TaC+Ta ₂ C ^{※1} (vw) | 4.453 | 0.60 | 140 | —— | 淡い金色 | 2.2 |
| 8-K-106 | 4.3×10^{-4} | TaC+Ta ₂ C ^{※1} (vw) | 4.454 | 0.75 | 110 | —— | 白 色 | 2.2 |
| 8-J-109 | 4.9×10^{-4} | TaC | 4.463 | 0.58 | 150 | —— | —— | 2.6 |
| 8-K-109 | 5.0×10^{-4} | TaC | 4.455 | 0.59 | 150 | 2000 | 淡い金色 | 2.6 |
| 8-J-110 | 11.8×10^{-4} | TaC | 4.458 | 1.20 | 77 | —— | —— | 6.2 |
| 8-J-108 | 12.5×10^{-4} | TaC | 4.458 | 0.94 | 91 | —— | —— | 6.6 |

注) 入射頻度比 $\gamma(\text{C}_2\text{H}_2)/\gamma(\text{Ta})$ 。※1 Ta₂C(002)および(101)のTaC(111)に対する相対強度比は1~2%である。※2 TaC (200) ($2\theta \approx 40.45^\circ$)。

【0032】蒸着中の圧力と成膜速度から求めた入射頻度比 $\gamma(\text{C}_2\text{H}_2)/\gamma(\text{Ta})$ が2.6以上では全てTaC相のみである。格子定数は4.453~4.463で報告されている値(4.455Å)と同程度であり、入射頻度比による大きな変化はない。シェラー(Scherrer)の式から求めた結晶粒径は入射頻度比の増加と共に減少する。

【0033】オージェ電子分光分析のスペクトルのピークから求めた試料番号8-K-109の組成比C/Taは1.17であつた。また、同被膜(厚さ4μm)の微小ビッカース硬さは2000kg/mm²であり、淡い金色を呈した。

【0034】3-2 C₂H₄ガスの場合生成膜の特性を表3に示す。

【0035】

【表3】

TaC膜の特性 (C₂H₄の場合)

| 試料 番号 | 蒸着中圧力/ 成膜速度 (Torr·min/μm) | 相 | 格子 定数 (Å) | 半値 幅 (deg.) | 粒 径 (Å) | 硬さ(25gf) (kgf/mm ²) | 入射頻度比 |
|----------|---------------------------------|--------------------------|---------------------|---|--------------------------------------|------------------------------------|-------|
| 8-J-106 | 0 | Ta | — | 0.44 ^{※2} | 190 ^{※3} | — | 0 |
| 9-J-109 | 4.5×10 ⁻⁴ | Ta | — | 0.96 ^{※2} | 89 ^{※3} | — | 1.8 |
| 9-J-104 | 9.8×10 ⁻⁴ | Ta | — | 1.16 ^{※2} | 78 ^{※3} | — | 4.0 |
| 9-J-110 | 10 ×10 ⁻⁴ | Ta | — | 1.04 ^{※2} | 82 ^{※3} | — | 4.1 |
| 9-J-112 | 11.9×10 ⁻⁴ | Ta ₂ C+TaC(w) | — | 1.68 ^{※3} , 0.60 ^{※4} | 51 ^{※3} , 140 ^{※4} | — | 4.9 |
| 9-J-113 | 16.7×10 ⁻⁴ | TaC+Ta ₂ C(w) | 4.448 ^{※1} | 0.90 ^{※4} , 1.15 ^{※3} | 95 ^{※4} , 74 ^{※3} | — | 6.9 |
| 9-J-108 | 21 ×10 ⁻⁴ | TaC+Ta ₂ C(w) | 4.457 ^{※1} | 0.55 ^{※4} , 1.42 ^{※3} | 160 ^{※4} , 60 ^{※3} | 1800 | 8.6 |
| 9-J-107 | 23.5×10 ⁻⁴ | TaC+Ta ₂ C(w) | 4.453 ^{※1} | 0.59 ^{※4} , 1.48 ^{※3} | 150 ^{※4} , 58 ^{※3} | — | 9.7 |

注) 入射頻度比 γ (C₂H₄)/ γ (Ta)。

※1 TaC。 ※2 Ta(110) ($2\theta \approx 38.38^\circ$)。

※3 Ta₂C(101) ($2\theta \approx 37.82^\circ$)。 ※4 TaC(200) ($\theta \approx 40.48^\circ$)。

【0036】入射頻度比 γ (C₂H₄)/ γ (Ta) が4.1以下ではTaC相のみであるが、4.9は非常にブロードな(101)が観測されるTa₂Cが主で、ほかに弱いTaCがある。入射頻度比が6.9～9.7ではTaCが主で、ほかにTa₂Cが混じっている。

【0037】TaCの格子定数は入射頻度比に対してあまり変化せず、バルクの報告値に近い。結晶粒径は2相状態を反映して複雑な変化をする。

【0038】C₂H₂の場合には容易に単相のTaC膜が得られるが、C₂H₄の場合は反応性が低いためTa₂Cを含む2相状態となる。

【0039】3-3 熱電子放射特性
WフィラメントにTaC膜をコートして熱電子放射特性を調べ、コートしないものと比較した。TaCをコートすることにより熱電子放射電流は増大し、更に寿命が伸びることが分かった。

【0040】尚、本発明の製造方法において、金属タンタル(Ta)とアセチレン(C₂H₂)ガスを反応性イオンプレーティング法で反応させて、タングステン製電子放射材料の表面にTaC膜を被覆する際、タングステン製電子放射材料の温度は200～800℃程度、成膜速度は0.05～5μm/min程度とするのが好ましい。

【0041】次に添付図面に従って本発明の具体的実施例を比較例と共に説明する。

【0042】実施例1

本実施例では電子放射材料として図1に示す太さ0.1mmφ、コイル径1mmφ、コイルの巻数10、コイル部の長さ5mm、電極部各4mmのタングステン(W)コイルフィラメント1を用いた。コイルフィラメント1の表面に被覆する炭化物膜の蒸発物質として純度99%のタンタル(Ta)を用い、また、反応ガスとして純度99%のアセチ

20 レン(C₂H₂)ガスを用いた。

【0043】コイルフィラメントの外周面への炭化物膜の被覆を反応性イオンプレーティング法により行った。反応性イオンプレーティングの条件は、真空室内圧力を1.3×10⁻⁴Pa、コイルフィラメントの温度を500℃、Taを加熱蒸発させる蒸発源の電子ビーム出力を4kW、蒸着中圧力を4×10⁻²Pa、プローブ電圧を50V、プローブ電流を0.5A、成膜速度を0.3μm/minとした。この蒸着中圧力4×10⁻²Pa、成膜速度0.3μm/minは蒸着中圧力/成膜速度=1.3×10⁻¹Pa·min/μmである。

30 【0044】尚、プローブとは電子ビーム蒸発源の近傍に設置したリング状の電極である。

【0045】そして、図2に示すようなタングステンコイルフィラメント1の外周面に膜厚3μmの炭化タンタル(TaC)膜2を被覆した炭化物膜被覆電子放射材料3を作製した。

【0046】タングステンコイルフィラメント1の外周面に被覆したTaC膜2の組成比C/Taをオージェ電子分光分析のスペクトルのピーク比により調べたところ、組成比C/Ta=1.17であった。

40 【0047】前記方法でタングステンコイルフィラメントの外周面にTaC膜が被覆された炭化物膜被覆電子放射材料の熱電子放射特性を二極タイプの装置を用い、圧力1×10⁻⁴Paの真空室内で調べた。

【0048】熱電子放射特性として炭化物膜被覆電子材料の温度(℃)、投入電力(W)、放射電流(μA)、炭化物膜被覆電子材料のフィラメントが蒸発して切断するまでの寿命時間(時間)について調べた。尚、フィラメントの温度(℃)は光高温計で測定し、特性測定装置の陽極電圧は10Vとした。調べたフィラメント温度

50 (℃)、放射電流(μA)、寿命時間(時間)の結果を

表 4 に示す。

【0049】また、投入電力 (W) と放射電流 (μ A) との関係を図 3 に曲線 A として示し、また、フィラメント温度 ($^{\circ}$ C) と放射電流 (μ A) との関係を図 4 に曲線 B として示した。

【0050】実施例 2

電子ビーム出力を 4.5kW、蒸着中圧力を 2×10^{-2} Pa、成膜速度を $0.4 \mu\text{m}/\text{min}$ とした以外は前記実施例 1 と同様の方法でタングステンコイルフィラメントの外周面に膜厚 $3 \mu\text{m}$ の TaC 膜を被覆した炭化物膜被覆電子放射材料を作製した。この蒸着中圧力 2×10^{-2} Pa、成膜速度 $0.4 \mu\text{m}/\text{min}$ は蒸着中圧力/成膜速度 $= 5 \times 10^{-2}$ Pa·min/ μm である。

【0051】また、タングステンコイルフィラメントの外周面に被覆した TaC 膜の組成比 C/Ta をオージェ電子分光分析のスペクトルのピーク比により調べたところ、組成比 C/Ta = 1.01 であった。

【0052】そして、前記実施例 1 と同様の方法で炭化物膜被覆電子放射材料のフィラメントの温度 ($^{\circ}$ C)、投入電力 (W)、放射電流 (μ A)、寿命時間 (時間) について調べた。調べたフィラメント温度 ($^{\circ}$ C)、放射電流 (μ A)、寿命時間 (時間) の結果を表 4 に示す。

【0053】また、投入電力 (W) と放射電流 (μ A) との関係を図 3 に曲線 C として示し、また、フィラメント温度 ($^{\circ}$ C) と放射電流 (μ A) との関係を図 4 に曲線 D として示した。

【0054】実施例 3

蒸着中圧力を 3×10^{-2} Pa とした以外は前記実施例 1 と同様の方法でタングステンコイルフィラメントの外周面に膜厚 $3 \mu\text{m}$ の TaC 膜を被覆した炭化物膜被覆電子放射材料を作製した。この蒸着中圧力 3×10^{-2} Pa、成膜速度 $0.3 \mu\text{m}/\text{min}$ は蒸着中圧力/成膜速度 $= 1 \times 10^{-1}$ Pa·min/ μm である。

【0055】また、タングステンコイルフィラメントの外周面に被覆した TaC 膜の組成比 C/Ta をオージェ電子分光分析のスペクトルのピーク比により調べたところ、組成比 C/Ta = 1.10 であった。

【0056】そして、前記実施例 1 と同様の方法で炭化物膜被覆電子放射材料のフィラメントの温度 ($^{\circ}$ C)、投入電力 (W)、放射電流 (μ A)、寿命時間 (時間) について調べた。調べたタングステンコイルフィラメント温度 ($^{\circ}$ C)、放射電流 (μ A)、寿命時間 (時間) の結果を表 4 に示す。

【0057】また、投入電力 (W) と放射電流 (μ A) との関係を図 3 に曲線 E として示し、また、フィラメント温度 ($^{\circ}$ C) と放射電流 (μ A) との関係を図 4 に曲線 F として示した。

【0058】比較例 1

10

電子放射材料として TaC 膜を何ら被覆していない太さ 0.1mm ϕ 、コイル径 1mm ϕ 、コイルの巻数 10、コイル部の長さ 5mm 、電極部各 4mm のタングステンコイルフィラメントを用いた。

【0059】そして、前記実施例 1 と同様の方法でタングステンコイルフィラメントの温度 ($^{\circ}$ C)、投入電力 (W)、放射電流 (μ A)、寿命時間 (時間) について調べた。調べたフィラメント温度 ($^{\circ}$ C)、放射電流 (μ A)、寿命時間 (時間) の結果を表 4 に示す。

【0060】また、投入電力 (W) と放射電流 (μ A) との関係を図 3 に曲線 G として示し、また、フィラメント温度 ($^{\circ}$ C) と放射電流 (μ A) との関係を図 4 に曲線 H として示した。

【0061】比較例 2

電子ビーム出力を 4.6kW、蒸着中圧力を 2×10^{-2} Pa、成膜速度を $0.42 \mu\text{m}/\text{min}$ とした以外は前記実施例 1 と同様の方法でタングステンコイルフィラメントの外周面に膜厚 $3 \mu\text{m}$ の TaC 膜を被覆した炭化物膜被覆電子放射材料を作製した。この蒸着中圧力 2×10^{-2} Pa、成膜速度 $0.42 \mu\text{m}/\text{min}$ は蒸着中圧力/成膜速度 $= 4.8 \times 10^{-2}$ Pa·min/ μm である。

【0062】また、タングステンコイルフィラメントの外周面に被覆した TaC 膜の組成比 C/Ta をオージェ電子分光分析のスペクトルのピーク比により調べたところ、組成比 C/Ta = 0.93 であった。

【0063】そして、前記実施例 1 と同様の方法で、炭化物膜被覆電子放射材料のフィラメントの温度 ($^{\circ}$ C)、投入電力 (W)、放射電流 (μ A)、寿命時間 (時間) について調べた。調べたフィラメント温度 ($^{\circ}$ C)、放射電流 (μ A)、寿命時間 (時間) の結果を表 4 に示す。

【0064】比較例 3

蒸着中圧力を 1×10^{-1} Pa とした以外は前記実施例 1 と同様の方法でコイルフィラメントの外周面に膜厚 $3 \mu\text{m}$ の TaC 膜を被覆した炭化物膜被覆電子放射材料を作製した。この蒸着中圧力 1×10^{-1} Pa、成膜速度 $0.3 \mu\text{m}/\text{min}$ は蒸着中圧力/成膜速度 $= 3.3 \times 10^{-1}$ Pa·min/ μm である。

【0065】また、タングステンコイルフィラメントの外周面に被覆した TaC 膜の組成比 C/Ta をオージェ電子分光分析のスペクトルのピーク比により調べたところ、組成比 C/Ta = 1.25 であった。

【0066】そして、前記実施例 1 と同様の方法で炭化物膜被覆電子放射材料のフィラメントの温度 ($^{\circ}$ C)、投入電力 (W)、放射電流 (μ A)、寿命時間 (時間) について調べた。調べたフィラメント温度 ($^{\circ}$ C)、放射電流 (μ A)、寿命時間 (時間) の結果を表 4 に示す。

【0067】

【表 4】

11

12

| | 組成比 (C/Ta) | フィラメント温度 (℃) | 放射電流 (μ A) | 寿命時間 (時間) |
|------|---------------|-----------------|--------------------|--------------|
| 実施例1 | 1.17 | 2400 | 45 | 80.5 |
| 実施例2 | 1.01 | 2400 | 39 | 72.1 |
| 実施例3 | 1.10 | 2400 | 46 | 78.3 |
| 比較例1 | — | 2800 | 22 | 0.33 |
| 比較例2 | 0.93 | 2400 | 37 | 69.2 |
| 比較例3 | 1.25 | 2400 | 37 | 76.1 |

【0068】表4から明らかなように、同一投入電力に対して本発明の実施例1、実施例2並びに実施例3はTaC膜を何ら被覆していないWフィラメントのみの比較例1に比してフィラメントの温度が低く、2倍以上の放射電流が得られ、寿命は200倍以上に増加していることが分かる。従って、本発明の実施例は電子放射特性が著しく改善されたことが確認された。

【0069】また、各実施例は被覆されたTaC膜の組成比C/Taが本発明の範囲以外の比較例2、比較例3に比してフィラメントの温度が同一の場合、放射電流は大きく、寿命は長いことが分かる。

【0070】図3から明らかなように、同一投入電力に対して実施例1、実施例2、実施例3では比較例1(Wフィラメントのみ)に比して2倍以上の放射電流が得られる。従って、例えば20 μ Aの放射電流を得るのに比較例1では投入電力が20W必要であるが、実施例1、実施例2、実施例3では投入電力は4Wでよく、効率が極めてよいことが確認された。

【0071】図4から明らかなように、同一フィラメント温度に対して実施例1、実施例2、実施例3では比較例1(Wフィラメントのみ)に比して2倍以上の放射電流が得られる。従って、例えば20 μ Aの放射電流を得るのに比較例1(Wフィラメントのみ)ではフィラメント温度を2800℃とする必要があるが、実施例1、実施例2、実施例3ではフィラメント温度を1800℃でよく、比較例1(Wフィラメントのみ)の温度よりも1000℃低くすることが出来、それによって寿命を大幅に延ばし、電子放射材料の長寿命化を図れることが確認された。

【0072】実施例4

本実施例ではタングステンコイルフィラメントの外周面に被覆する炭化タンタル膜の膜厚を変えた場合における電子放射特性を調べることにした。

【0073】炭化タンタル膜の膜厚を1 μ m、10 μ m、15 μ m、30 μ m、50 μ mとした以外は、前記実施例1と同様の方法で炭化タンタル(組成比C/Ta=1.17)膜の膜厚が異なる各炭化物膜被覆電子放射材料を作製した。

【0074】そして、炭化タンタル膜の膜厚が異なる各炭化物膜被覆電子放射材料の夫々について前記実施例1と同様の方法で炭化物膜被覆電子放射材料のフィラメン

トの温度(℃)、投入電力(W)、放射電流(μ A)、寿命時間(時間)について調べた。調べたフィラメント温度(℃)、放射電流(μ A)、寿命時間(時間)の結果を表5に示す。

【0075】

【表5】

| 膜厚 (μ m) | フィラメント温度 (℃) | 放射電流 (μ A) | 寿命時間 (時間) |
|------------------|-----------------|--------------------|--------------|
| 1 | 2400 | 44 | 77.3 |
| 10 | 2400 | 45 | 81.6 |
| 15 | 2400 | 46 | 88.5 |
| 30 | 2400 | 45 | 95.8 |
| 50 | 2400 | 46 | 100.4 |

【0076】表5から明らかなように、タングステンコイルフィラメントの表面に被覆する炭化物(TaC)膜の膜厚は1 μ m～50 μ mの範囲において放射電流は膜厚に対して大きな差はないが、寿命時間は膜厚と共に長くなることが確認された。

【0077】バルクの遷移金属炭化物は高い硬度と脆さのため、所望形状に加工することは極めて困難であるが、電子放射材料の金属材料を予めコイル状、ヘアピン状、チップ状、円筒形状、平板状等に加工し、その加工物の表面への炭化物膜を被覆することは容易であるから、種々の形状を有する電子放射源の用途としての多様性がある。

【0078】また、タングステンフィラメントの表面に炭化タンタルの薄膜を被覆することにより、仕事関数が小さくなり、残留ガスの吸着もすくなく、かつ安定な電子放射特性を示すこととなる。

【0079】前記実施例の炭化物膜被覆電子放射材料3は図2に示すようにタングステンコイルフィラメント1の外周面全面に亘ってTaC膜2を被覆したが、TaC膜をタングステンコイルフィラメントの一部に被覆してもよい。

【0080】また、前記実施例ではタングステンコイルフィラメントを用いたが、タングステンを素材とし、ヘアピン状、チップ状、円筒形状、平板状等、用途に合わせた各種形状とし、その表面にTaC膜を被覆するよう

13

【0081】前記実施例では放射電流として数十 μ A程度の微小電流について行ったが、金属融解や蒸着に用いる電子ビーム源として数百A以上の大電流の電子発生源としても使用可能である。

【0082】前記実施例では熱電子放射への適用を行ったが、強電界電子放射としても使用可能である。

【0083】

【発明の効果】本発明の炭化物膜被覆電子放射材料によるときは、タングステン製電子放射材料の表面に組成比 $1 < C/Ta < 1.2$ の炭化タンタル膜が被覆されているので、仕事関数を小さくすることが出来、また、残留ガスの吸着を少なくすることが出来るため、比較的高い真空中での電子放出が可能である。

【0084】また、小さな仕事関数により電子放射効率が向上するため、低温での動作が可能となって、少ない電力で効率よく、かつ長寿命化が可能となる等の効果がある。

【0085】また、炭化物膜被覆電子放射材料の製造方法によるときは、真空中で金属Taを蒸発させると同時に、 C_2H_2 ガスを導入し、反応性イオンプレーティング法により蒸着中圧力/成膜速度を $6.0 \times 10^{-2} \text{ Pa} \cdot \text{min}/\mu\text{m}$ とし、両者を反応させてタングステン製電子放射材料の表面に組成比 $1 < C/Ta < 1.2$ の炭化タンタル膜を被

14

覆するようにしたので、仕事関数が小さく、残留ガスの吸着が少なく、低温動作が可能で、寿命が著しく延びたタングステン製の炭化物膜被覆電子放射材料を容易に製造することが出来る効果がある。

【0086】本発明の製造方法を用いることによりタングステンを種々の形状に加工した後に炭化物膜を被覆することが出来るので、種々の形状を有する電子放射源の用途としての多様性がある。

【図面の簡単な説明】

10 【図1】 本発明の1実施例に用いたタングステンコイルフィラメントの該略図、

【図2】 本発明方法で製造された炭化物膜被覆放射材料の截断面図、

【図3】 本発明方法により製造された炭化物膜被覆放射材料と、比較例の投入電力と放射電流との関係を示す特性線図、

【図4】 本発明方法により製造された炭化物膜被覆放射材料と、比較例のフィラメント温度と放射電流との関係を示す特性線図。

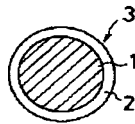
20 【符号の説明】

1 タングステンコイルフィラメント、 2 炭化物膜、 3 炭化物膜被覆電子放射材料。

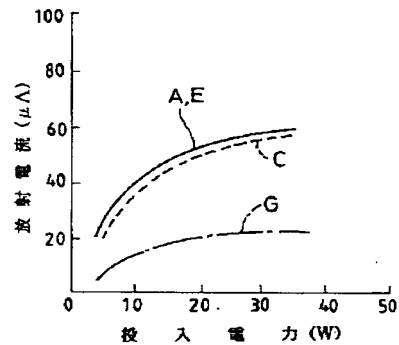
【図1】



【図2】



【図3】



【図4】

